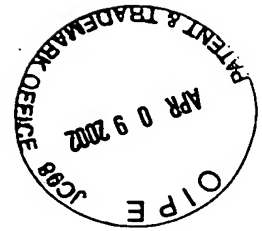


日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 6月12日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-176945

[ST.10/C]:

[JP2001-176945]

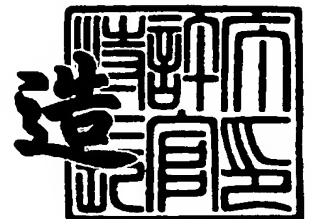
出 願 人

Applicant(s): 株式会社日本触媒

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3117076

0119645

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0008169

【提出日】 平成13年 6月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/00

【発明の名称】 吸水剤およびその製法、並びに吸水体

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 鳥井 一司

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 北山 敏匡

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 原田 信幸

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2001- 17902

 【出願日】 平成13年 1月26日

【特許出願人】、

 【識別番号】 000004628

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

 【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水剤およびその製法、並びに吸水体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 吸水性樹脂粒子 (A) 1 0 0 重量部、および、カチオン性高分子に対し 0. 0 1 重量% ~ 1 0 重量% の架橋剤により架橋された水可溶度が 1 0 0 重量% ~ 1 0 重量% のカチオン性高分子化合物 (B) 0. 0 1 重量部 ~ 1 0 重量部、とを混合する吸水剤の製法。

【請求項 2】 4. 9 k P a での加圧下吸収倍率が 2 0 g / g 以上であり、かつ加圧下のゲル層の通液速度が 1 5 0 0 秒以下である吸水性樹脂粒子 (A) 1 0 0 重量部、および、水可溶度が 1 0 0 重量% ~ 1 0 重量% であるカチオン性高分子化合物 (B) 0. 0 1 重量部 ~ 1 0 重量部、とを混合する吸水剤の製法。

【請求項 3】 カチオン性高分子化合物 (B) のカチオン密度が 2 m m o l / g 以上である請求項 1 または 2 に記載の吸水剤の製法。

【請求項 4】 カチオン性高分子化合物 (B) がポリアミジンである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の吸水剤の製法。

【請求項 5】 該吸水剤の加圧時ゲル変形が 1 2. 5 c m 以下である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の吸水剤の製法。

【請求項 6】 請求項 1 から 5 のいずれかに記載の吸水剤の製法で得られた吸水剤。

【請求項 7】 吸水性樹脂粒子 (A)、および、カチオン密度が 2 m m o l / g 以上であるポリアミジンを含んでなる吸水剤。

【請求項 8】 自由膨潤倍率が 2 3 g / g 以上であり、かつ 4. 9 k P a での加圧下吸収倍率が 2 0 g / g 以上であり、かつ加圧時ゲル変形が 1 2. 5 c m 以下である吸水剤。

【請求項 9】 請求項 6 から 8 のいずれかに記載の吸水剤を含む吸水体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、新規な吸水剤およびそれを含有する吸収体ならびにそれらの製法

に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の吸水性物品には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とし吸水性樹脂が幅広く使用されている。このような吸水性樹脂は、例えば、日本工業規格（J I S）K 7 2 2 3 - 1 9 9 6 に記載されており既に公知である。上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、及びカチオン性モノマーの架橋体等が知られている。

【 0 0 0 3 】

一般的に吸水性樹脂は粉末状であるため、それ単独で使用されることは少なく、粉碎パルプや紙等のような親水性のセルロース繊維と混合され、おむつ等の吸水体として使用されている（米国特許第 3 8 8 8 2 5 7 号等）。短時間の間に大量の水を吸収させるような用途では、吸水性樹脂単独では短時間のうちに吸収しきれず水が広がってしまうのを防ぐため、このような混合は特に必要である。セルロース繊維は粉末状の吸水性樹脂を保持したり、あるいは、毛管現象により分布している吸水性樹脂にまんべんなく水を行き渡らせたりする働きがある。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、上記の技術により得られた吸水体は、たとえば、紙おむつの吸水体として使用した場合、吸水性樹脂粒子のセルロース繊維に対する比率が高くなると、セルロース繊維間の結合力が弱いため、実使用時において尿吸収後に膨潤した吸水性樹脂の移動や脱落が起こり、そのために期待した程には吸水性能がでないといった問題点や、尿中のある種の成分により吸水性樹脂粒子の分解が起こるために設計通りの性能が出ないといった問題点を有していた。

これまで、上記の問題点を解決するため数多くの提案がなされてきた。たとえば、特開平 5 - 3 1 3 6 2 号では、カルボキシル基を有する吸水性樹脂粒子表面を、前記カルボキシル基と反応して共有結合を形成しうる 2 個以上の官能基を有す

る架橋剤で処理して前記カルボキシル基の一部で架橋させ、その後、粒子を、カルボキシル基と反応してイオン結合を形成しうる、重量平均分子量 2 0 0 0 以上のカチオン性高分子化合物と混合するという方法が開示されている。登録特許第 3 0 1 7 5 8 4 号では、表面に酸性基を有する吸水性樹脂粒子、セルロース繊維および重量平均分子量 2 0 0 0 以上のカチオン性高分子化合物を含んでなる吸水体とする方法が開示されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

これら公知の技術により改質された吸水性樹脂は確かにセルロース繊維等の素材と複合した時に移動や脱落が起こりにくくなっており、また、膨潤した吸水剤集合体の保型性も優れている。ここでいう「膨潤した吸水剤集合体」とは吸水後に、膨潤した吸水剤が互いに接触しており、1つの塊とみなすことのできる状態をいう。しかし、加圧下吸水量（加圧下吸収倍率）、および加圧下のゲル層の通液速度が十分でないために、セルロース繊維やその他の素材と複合されて、紙おむつなどに使用された場合、その吸水特性が十分とは言えなかった。たとえば、紙おむつの吸水体の一部に吸水性樹脂を使用した場合、加圧下吸収倍率が低いために、体重による圧がかかると、吸水体に吸収された尿がおむつの表面に戻り出てくるといった欠点や、加圧下のゲル層の通液速度が十分でないために、吸水体中の通液性が悪く、そのため、吸水体に液が十分に行き渡らず、吸水量の低下や液の漏れを生ずるといった欠点などの、重大な問題があった。

【 0 0 0 6 】

また、上記の公知の技術により改質された吸水性樹脂は、確かにセルロース繊維等の素材と複合した時に移動や脱落が起こりにくくなっており、また、膨潤した吸水剤集合体の保型性も優れているが、吸水後、時間が経つにつれ、それらの吸水特性が徐々に失われていき、特に、膨潤した吸水剤集合体の保型性はかなり低下するという欠点があった。

実使用にあたって、加圧下吸収倍率および加圧下のゲル層の通液速度に優れ、また、セルロース繊維等の複合する相手の素材との相乗効果を十分に引き出し、また、膨潤した吸水剤集合体の保型性に優れており、長時間これらの効果が持続す

るような吸水性樹脂が理想的であるが、このようなものはいまだ得られていないのが現状である。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する手段として、この発明は、第一に、吸水性樹脂粒子 (A) 1 0 0 重量部、および、カチオン性高分子に対して 0. 0 1 重量% ~ 1 0 重量% の架橋剤により架橋された水可溶度が 1 0 0 重量% ~ 1 0 重量% のカチオン性高分子化合物 (B) 0. 0 1 重量部 ~ 1 0 重量部、とを混合する製法を提供する。

【 0 0 0 8 】

第二に、4. 9 k P a での加圧下吸収倍率が 2 0 g / g 以上であり、かつ加圧下のゲル層の通液速度が 1 5 0 0 秒以下である吸水性樹脂粒子 (A) 1 0 0 重量部、および、水可溶度が 1 0 0 重量% ~ 1 0 重量% であるカチオン性高分子化合物 (B) 0. 0 1 重量部 ~ 1 0 重量部、とを混合する吸水剤の製法を提供する。

【 0 0 0 9 】

第三に吸水性樹脂粒子 (A)、および、カチオン密度が 2 m m o l / g 以上であるポリアミジンを含んでなる吸水剤を提供する。

【 0 0 1 0 】

第四に自由膨潤倍率が 2 3 g / g 以上であり、かつ 4. 9 k P a での加圧下吸収倍率が 2 0 g / g 以上であり、かつ加圧時ゲル変形が 1 2. 5 c m 以下を有する吸水剤を提供する。

【 0 0 1 1 】

第五に本発明で得られた吸水剤を使用した吸水体を提供する。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明は吸水性樹脂より得られる吸水剤およびその製法に関するものである。なお、本発明でいう吸水剤とは、吸水性樹脂を主成分とする（好ましくは 7 0 重量% 以上、より好ましくは 8 0 重量% 以上）、改質された高分子吸水剤ないしは、その組成物のことである。

【 0 0 1 3 】

本発明の吸水剤の製法は、4.9 kPaでの加圧下吸収倍率が20 g/g以上であり、かつ加圧下のゲル層の通液速度が1500秒以下である吸水性樹脂粒子(A) 100重量部、および、水可溶度が100重量%~10重量%であるカチオン性高分子化合物(B) 0.01重量部~10重量部、とを混合する吸水剤の製法である。また、本発明の吸水剤の製法は、吸水性樹脂粒子(A) 100重量部、および、カチオン性高分子に対して0.01重量%~10重量%の架橋剤により架橋された水可溶度が100重量%~10重量%のカチオン性高分子化合物(B) 0.01重量部~10重量部、とを混合する製法である。

—吸水性樹脂粒子(A)—

以下、まず本発明で使用される吸水性樹脂粒子(A)について説明する。

【0014】

本発明において使用することのできる吸水性樹脂粒子(A)は、4.9 kPaでの加圧下吸収倍率が20 g/g以上のものが好ましく、22 g/g以上のものがより好ましく、25 g/g以上のものがさらに好ましく、27 g/g以上のものがその上さらに好ましく、30 g/g以上のものが最も好ましい。加圧下吸収倍率が20 g/g以上とすることによって、本発明の吸水剤を紙おむつの吸水体の一部に使用した場合、吸水体に吸収された尿がおむつの表面への戻りを防ぐ効果が非常に大きくなる。なお、上記「4.9 kPaでの加圧下吸収倍率」とは、後述の方法にて測定した値をいう。

【0015】

また、吸水性樹脂粒子(A)は加圧下のゲル層の通液速度が1500秒以下であるものが好ましく、1200秒以下であるものがより好ましく、800秒以下であるものがさらに好ましく、500秒以下のものがその上さらに好ましく、300秒以下であるものが非常に好ましく、150秒以下であるものが最も好ましい。吸水性樹脂粒子(A)の加圧下のゲル層の通液速度は、本発明で得られる吸水剤の膨潤後の通液性に、非常に大きな影響を与える。つまり、本発明の吸水剤を製造する際に、好ましくは、吸水性樹脂粒子(A)の、加圧下のゲル層の通液速度を1500秒以下とすることで、本発明の吸水剤を紙おむつの吸水体の一部に使用した場合の、通液性を良好にし、吸水体に液を十分に行き渡らせ、吸水量

を増大させ、液の漏れを防止するという効果が著しく向上する。なお、上記「加圧下のゲル層の通液速度」とは、後述の方法にて測定した値をいう。

【 0 0 1 6 】

本発明において好適に使用される吸水性樹脂粒子（A）は、たとえば、前駆体である吸水性樹脂の粒子表面近傍に特定の表面架橋を施すことによって製造することができる。前駆体である吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の1種または2種以上を挙げることができる。これらの吸水性樹脂は、1種または混合物でも用いられるが、中でもカルボキシル基を有するものの1種またはその混合物が好ましく、典型的にはアクリル酸及び／又はその塩（中和物）を主成分とする単量体を重合・架橋することにより得られる重合体が主成分とされる。このようなものは、例えば、部分中和架橋ポリアクリル酸（米国特許第4 6 2 5 0 0 1号、同第4 6 5 4 0 3 9号、同第5 2 5 0 6 4 0号、同第5 2 7 5 7 7 3号、欧州特許第4 5 6 1 3 6号等）、架橋され部分的に中和された澱粉-アクリル酸グラフトポリマー（米国特許第4 0 7 6 6 6 3号）、イソブチレン-マレイン酸共重合体（米国特許第4 3 8 9 5 1 3号）、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体のケン化物（米国特許第4 1 2 4 7 4 8号）、アクリルアミド（共）重合体の加水分解物（米国特許第3 9 5 9 5 6 9号）、アクリロニトリル重合体の加水分解物（米国特許第3 9 3 5 0 9 9号）等に関示されている。また、上記吸水性樹脂としては、架橋構造を有しており該吸水性樹脂中の未架橋の水可溶成分が好ましくは25重量%以下、より好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下、特に好ましくは10重量%以下のものが用いられる。

【 0 0 1 7 】

上記吸水性樹脂を構成する成分としては、アクリル酸（塩）（すなわち、アクリル酸及び／又はその塩（中和物））を用いることが好ましい。上記アクリル酸

の塩としては、アクリル酸のナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等を例示することができるが、好ましくはナトリウム塩である。上記吸水性樹脂は、その構成単位としてアクリル酸 0 モル%～50 モル%およびアクリル酸塩 100 モル%～50 モル%（但し、両者の合計量は 100 モル%とする）の範囲にあるものが好ましく、アクリル酸 10 モル%～40 モル%およびアクリル酸塩 90 モル%～60 モル%（但し、両者の合計量は 100 モル%とする）の範囲にあるものがより好ましい。上記塩を形成させるための吸水性樹脂の中和は重合前に単量体の状態で行っても良いし、あるいは重合途中や重合後に重合体の状態で行っても良いし、それらを併用してもよいが、重合体の状態で中和を行うと可溶分が少なくなるという利点も有するものの、中和にかなりの長時間を要するため、生産コストの点から重合前の単量体の状態で中和を行う方が好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明で用いる吸水性樹脂を得るための単量体は、必要に応じて上記アクリル酸（塩）以外の単量体を含有していてもよい。アクリル酸（塩）以外の単量体としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸等のアニオン性不飽和単量体及びその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノ

プロピル（メタ）アクリルアミド、及びこれらの四級塩等のカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。これら単量体は、単独で用いてもよく、適宜 2 種類以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明において、アクリル酸（塩）以外の単量体を用いる場合には、該アクリル酸（塩）以外の単量体は、主成分として用いるアクリル酸及びその塩との合計量に対して、好ましくは 3 0 モル % 以下、より好ましくは 1 0 モル % 以下の割合である。上記アクリル酸（塩）以外の単量体を上記の割合で用いることにより、最終的に得られる吸水性樹脂粒子（A）の吸収特性がより一層向上すると共に、吸水性樹脂粒子（A）をより一層安価に得ることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上述の単量体を重合するに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さ、さらに膨潤ゲルの通液性の観点から、上記単量体を水溶液とすることによる水溶液重合や逆相懸濁重合が好ましい。尚、上記単量体を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体の濃度は、水溶液の温度や単量体によって決まり、特に限定されるものではないが、1 0 重量 % ～ 7 0 重量 % の範囲内が好ましく、2 0 重量 % ～ 6 0 重量 % の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

【 0 0 2 1 】

水溶液重合の方法としては、双腕型ニーダー中で単量体水溶液を、得られる含水ゲルを砕きながら重合したり、所定の容器中や駆動するベルト上に単量体水溶液を供給し、重合して得られたゲルをミートチョッパー等で粉碎する方法等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

上記の重合を開始させる際には、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 t -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2

ーヒドロキシー２ーメチルー１ーフェニループロパンー１ーオン等の光重合開始剤を用いることができる。さらに、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレドックス系開始剤とすることもできる。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の（重）亜硫酸（塩）、Ｌーアスコルビン酸（塩）、第一鉄塩等の還元性金属（塩）、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】

これら重合開始剤の使用量は、通常 0. 0 0 1 モル％～ 2 モル％、好ましくは 0. 0 1 モル％～ 0. 1 モル％である。これら重合開始剤の使用量が 0. 0 0 1 モル％未満の場合には、未反応の単量体が多くなり、従って、得られる吸水性樹脂中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、これら重合開始剤の使用量が 2 モル％を超える場合には、得られる重合体中の水可溶成分量が増加するので好ましくない場合がある。

【 0 0 2 4 】

また、反応系に放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより重合反応の開始を行ってもよいし、さらに、上記重合開始剤を併用してもよい。尚、上記重合反応における反応温度は、特に限定されるものではないが、15～130℃の範囲が好ましく、20～110℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間も特に限定されるものではなく、単量体や重合開始剤の種類、反応温度等に応じて適宜設定すればよい。

【 0 0 2 5 】

前記吸水性樹脂としては、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、一分子中に、2 個以上の重合性不飽和基や、2 個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合又は反応させたものがさらに好ましい。

【 0 0 2 6 】

これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N'ーメチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリン

アクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0027】

これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水性樹脂粉末の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

【0028】

これら内部架橋剤の使用量は、前記単量体に対して、0.005モル%～2モル%の範囲内であることが好ましく、0.02モル%～0.5モル%の範囲内とすることがより好ましく、0.04モル%～0.2モル%の範囲内とすることがさらに好ましい。上記内部架橋剤の使用量が0.005モル%よりも少ない場合、並びに、2モル%よりも多い場合には、十分な吸収特性が得られないおそれがある。

【0029】

上記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記単量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよい。

【0030】

尚、上記重合に際しては、反応系に、炭酸（水素）塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒等の各種発泡剤；澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架

橋体等の親水性高分子；各種界面活性剤；キレート剤；次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤を添加してもよい。

【 0 0 3 1 】

上記架橋重合体の水溶液重合で得られたものでゲル状である場合、すなわち含水ゲル状架橋重合体である場合、該架橋重合体は、必要に応じて乾燥し、乾燥の前および／または後で通常粉砕されて吸水性樹脂とする。また、乾燥は通常 6 0℃～2 5 0℃、好ましくは 1 0 0℃～2 2 0℃、より好ましくは 1 2 0℃～2 0 0℃の温度範囲で、乾燥時間は 1 0 分～1 2 時間、好ましくは 2 0 分～6 時間、より好ましくは 3 0 分～3 時間の範囲である。

【 0 0 3 2 】

本発明に用いることのできる吸水性樹脂の含水率は特に限定されないが、好ましくは、含水率は 0 重量%以上 4 0 0 重量%以下、より好ましくは 0. 2 重量%以上 4 0 重量%以下、さらに好ましくは 0. 2 重量%以上 1 0 重量%以下である。

【 0 0 3 3 】

また本発明に用いることのできる吸水性樹脂としては、粒子状のものを挙げることができる。吸水性樹脂の粒径は、重合反応により得られた乾燥粉砕前のゲル状の重量平均粒径が 1 0 0 0 μ m を超えるようなものも使用できるが、通常平均粒径が 1 0 μ m ～1 0 0 0 μ m、好ましくは 1 0 0 μ m ～8 0 0 μ m、より好ましくは 1 5 0 μ m を越えて 7 0 0 μ m 以下、さらにに好ましくは 3 0 0 μ m を越えて 6 0 0 μ m 以下、最も好ましくは 4 0 0 μ m を越えて 5 0 0 μ m 以下のものである。さらに好ましくは吸水性樹脂中の微粉末（例えば 1 4 9 μ m 以下）の粒子は少ない方が好ましく、具体的には 1 0 重量%以下、さらには 5 重量%以下、特に 3 重量%以下であることが好ましい。このようにして得られた吸水性樹脂の粒子形状は、球状、破碎状、不定形状等特に限定されるものではないが、粉砕工程を経て得られた不定形破碎状のものが好ましく使用できる。

【 0 0 3 4 】

また、本発明に用いられる吸水性樹脂は好ましくは、必要に応じて、上記方法により得られた吸水性樹脂の表面近傍を特定の表面架橋剤を用いて架橋処理する

ことによって得られる。本発明で好適に使用される表面架橋剤としては、吸水性樹脂中の官能基と反応しうる官能基を、少なくとも2個有する化合物を例示することが出来る。吸水性樹脂中の官能基は好ましくはアニオン性解離基であり、より好ましくはカルボキシル基である。

【0035】

このような表面架橋剤としては例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物や、それらの無機塩ないし有機塩（例えば、アジチニウム塩等）；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、1, 3-ジオキササン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキ

サン-2-オン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキササン-2-オン、1,3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、および、その多価アミン付加物（例えばハーキュレス製カイメン；登録商標）； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物又は塩化物等の多価金属化合物等を挙げることができる。また、使用することのできる表面架橋剤は特開昭58-180233号公報、特開昭61-16903号公報、特開昭59-189103号公報、特開昭52-117393号公報、特開昭51-136588号公報、特開昭61-257235号公報、特開昭62-7745号公報、特開昭61-211305号公報、特開昭61-252212号公報、特開昭61-264006号公報、独国特許第4020780号公報、WO99/42494号公報、WO99/43720号公報、WO00/31153号公報、特開2000-197818号公報などにも例示される。これらの1種または複数を組み合わせて使用することができる。

【0036】

また、これら表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂粒子100重量部に対して0.001～10重量部程度であり、好ましくは0.01～5重量部の範囲内である。10重量部を越える場合には、見合っただけの性能が出ずに不経済となるばかりか、残存する表面架橋剤の量が多くなるため好ましくない。さらに、表面架橋剤の使用量が0.001重量部未満の場合には、加圧下吸収倍率向上が不十分となるため好ましくない。

【0037】

また、表面架橋剤の反応をより加速し吸収特性をより向上するために、無機酸、有機酸等を用いても良い。これらの無機酸、有機酸としては硫酸、リン酸、塩酸、クエン酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グリセリンリン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、乳酸、ピルビン酸、フマル酸、プロヒオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、マロン酸、酪酸、イソ酪酸、イミジノ酢酸

、リンゴ酸、イセチオン酸、シトラコン酸、アジピン酸、イタコン酸、クロトン酸、シュウ酸、サリチル酸、没食子酸、ソルビン酸、グルコン酸、p-トルエンスルホン酸等が例示される。これらの使用量は、吸水性樹脂のpH等によって異なるが、吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは0～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲である。

【0038】

本発明において吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際には、溶媒として水を用いることが好ましい。水の使用量は、吸水性樹脂の種類や粒径等にもよるが、吸水性樹脂の固形分100重量部に対して、0を越え、20重量部以下が好ましく、0.5重量部～10重量部の範囲内がより好ましく、0.5～5重量部の範囲内がさらに好ましい。

【0039】

また、吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際には、必要に応じて、溶媒として親水性有機溶媒を用いてもよい。上記の親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、アルコキシポリエチレングリコール等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。親水性有機溶媒の使用量は、吸水性樹脂の種類や粒径等にもよるが、吸水性樹脂の固形分100重量部に対して、20重量部以下が好ましく、10重量部以下がより好ましく、5重量部以下がさらに好ましい。

【0040】

そして、吸水性樹脂に表面架橋剤を混合する際、例えば、上記の親水性有機溶媒中に吸水性樹脂を分散させた後、表面架橋剤を添加してもよいが、必要に応じて水および／または親水性有機溶媒に溶解あるいは分散させた表面架橋剤を、攪拌下に、吸水性樹脂に直接、噴霧若しくは滴下して添加する方法が好ましい。また、水を用いて混合する場合には、水に不溶な無機微粒子粉末や、界面活性剤等を共存させてもよい。用いられる界面活性剤や水に不溶な無機微粒子粉末は、米

国特許第 5 1 6 4 4 5 9 号公報、欧州特許第 8 2 7 7 5 3 号公報、欧州特許第 3 4 9 2 4 0 号公報、欧州特許第 7 6 1 2 4 1 号公報などに例示される。

【 0 0 4 1 】

吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際に用いられる混合装置は、両者を均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等が好適である。

【 0 0 4 2 】

吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合した後、その混合物は、加熱処理および／あるいは光照射処理をおこなわれることにより、吸水性樹脂の表面近傍が架橋され、好ましくは、加圧下吸収倍率および加圧下のゲル層の通液速度が前記範囲とされる。本発明で加熱処理を行う場合、処理時間は、1分～180分が好ましく、3分～120分がより好ましく、5分～100分がさらに好ましい。処理温度は60～250℃の範囲が好ましく、100～210℃の範囲がより好ましく、120～200℃の範囲がさらに好ましい。加熱温度が60℃未満では、加熱処理に時間がかかり生産性の低下を引き起こすのみならず、均一な架橋が達成されず、目的とする吸水性樹脂粒子(A)が得られなくなるおそれがある。また処理温度が250℃を越えると、得られる吸水性樹脂がダメージを受け、吸水倍率に優れたものが得られにくいことがある。

【 0 0 4 3 】

上記の加熱処理は、通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができる。上記の乾燥機としては、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機等が挙げられる。加熱処理にかえて本発明において光照射処理を行う場合には、紫外線を照射することが好ましく、また、光重合開始剤を使用することができる。

【 0 0 4 4 】

本発明に用いることのできる吸水性樹脂粒子(A)の含水率は特に限定されな

いが、好ましくは含水率は0重量%以上400重量%以下、より好ましくは0.01重量%以上40重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以上10重量%以下である。

【0045】

また本発明に用いることのできる吸水性樹脂粒子(A)としては、重量平均粒径が1000 μ mを超えるようなものも使用できるが、通常平均粒径が10 μ m~1000 μ m、好ましくは100 μ m~800 μ m、より好ましくは150 μ mを越えて750 μ m以下、さらにに好ましくは300 μ mを越えて650 μ m以下、最も好ましくは400 μ mを越えて600 μ m以下のものである。さらに好ましくは吸水性樹脂粒子(A)中の微粉末(例えば149 μ m以下)の粒子は少ない方が好ましく、具体的には10重量%以下、さらには5重量%以下、特に3重量%以下であることが好ましい。

【0046】

また本発明に用いることのできる吸水性樹脂粒子(A)としては、嵩比重が0.4g/ml未満のものも使用できるが、好ましくは嵩比重が0.4g/ml以上であり、0.5g/ml以上であることがさらに好ましい(嵩比重の測定法はEP1029886に例示されている)。嵩比重が0.4g/ml以下の場合には、プロセスによるダメージを受けやすくなり、物性が低下するおそれがある。

【0047】

こうして得られた吸水性樹脂粒子(A)は、好ましくは、上記の加圧下吸収倍率や加圧下のゲル層の通液速度、平均粒子径、嵩比重、水可溶分、構造、形状、含水率などを有するものであるが、その他の方法で本発明の吸水性樹脂粒子(A)を得てもよい。

ーカチオン性高分子化合物(B)ー

以下、次いで、吸水性樹脂粒子(A)と混合されるカチオン性高分子化合物(B)について説明する。

【0048】

本発明において用いることのできるカチオン性高分子化合物(B)は、その水可溶度が100重量%~10重量%であり、好ましくは100重量%~20重量

%であり、より好ましくは100重量%～30重量%である。水可溶度が10重量%未満になってしまうと、本発明の吸水剤の特徴の1つである、膨潤した吸水剤集合体の保型性が低下してしまうおそれがあり、あるいは／またこの効果が長時間持続しなくなるおそれがある。なお、上記水可溶度とは後述の方法にて測定したものをいう。

【0049】

本発明において吸水性樹脂粒子（A）と混合する場合は、カチオン性高分子化合物（B）は、その水可溶度が100重量%～10重量%の範囲に架橋されていることが好ましい。より好ましくは100重量%～20重量%の範囲であり、さらに好ましくは100重量%～30重量%の範囲である。この場合、上記カチオン性高分子化合物（B）は、カチオン性高分子を架橋剤を用いて架橋して得られるものが好ましく、使用される架橋剤の量は、カチオン性高分子に対し0.01重量%～10重量%の範囲（すなわち、カチオン性高分子100重量部に対し0.01重量部～10重量部の範囲）が好ましいが、より好ましくは0.05重量%～7.5重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1重量%～5重量%の範囲である。0.01重量%よりも少なくなると架橋の効果が得られず、また、10重量%よりも多くなるとカチオン性高分子化合物（B）の水可溶度が下がり過ぎてしまうおそれがある。

【0050】

4. 9 k P aでの加圧下吸収倍率が20 g / g以上であり、かつ加圧下のゲル層の通液速度が1500秒以下である吸水性樹脂粒子（A）と混合する場合、使用されるカチオン性高分子化合物（B）の水可溶度が10重量%よりも少なくなると、期待する効果が得られなくなるおそれがある。この場合、カチオン性高分子化合物（B）は、たとえば、カチオン性高分子を、架橋剤を用いて架橋することにより得られるものであることが好ましく、カチオン性高分子に対して0.01重量%～10重量%の架橋剤により架橋されてなるカチオン性高分子化合物（B）であることがより好ましいが、必ずしも架橋している必要はない。

【0051】

カチオン高分子化合物（B）の使用量は吸水性樹脂粒子（A）100重量部に

対し、0.01～10重量部の範囲である必要があり、好ましくは0.05～5重量部の範囲であり、より好ましくは0.1～3重量部の範囲である。吸水性樹脂粒子の粒径にもよるが、0.01重量部以下だと吸水性樹脂の改質が不十分である場合があり、10重量部を越える量では添加量に見合っただけの効果が得られない場合があり、また、経済的にも不利である。

【0052】

カチオン性高分子化合物（B）は、たとえば、粉末、水溶液、ゲル状液、ゲル状固体もしくは、水とエタノールのような親水性有機溶媒との混合溶媒に溶解された形や、水とエタノールのような親水性有機溶媒との混合溶媒を含むゲルといった形で使用される。カチオン性高分子化合物（B）のどのような形で使用するかについては、特に限定されないが、好ましくは水溶液またはゲル状液で使用される。

【0053】

上記のカチオン性高分子化合物（B）としては、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基およびそれらの塩、および第4級アルキルアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましく使用される。この場合、アミノ基の塩とは、アミノ基窒素が無機酸あるいは有機酸で中和されるか、または、アミノ基窒素と求電子試薬との反応により得られたものである。中和に使用可能な無機酸としては、たとえば、炭酸；ホウ酸；塩酸、フッ化水素酸等の水素酸；硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸等のポリリン酸、トリポリリン酸、ウルトラリン酸（酸性メタリン酸）、過塩素酸等の酸素酸；上記酸素酸の塩；等をあげることができ、有機酸としては、たとえば、カルボン酸、スルフィン酸、スルホン酸、フェノール酸、エノール（カルボニル化合物の互変異性体）、メルカプタン、イミド（酸イミド）、オキシム、スルホンアミド等の、酸性の官能基を有する化合物が挙げられ、具体的には、たとえば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸グリコール酸、乳酸、トリクロロ乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、タルトロン酸、没食子酸等のオキシ酸；アスパラギン酸等のアミノ酸；p-トルエンスルホン酸、等を例示できる。求電子試薬として使用可能なものとしては、たとえば、ヨ

ードメタン、ヨードエタン、2-ヨードプロパン、ベンジルヨード、ブロモメタン、ブロモエタン、2-ブロモプロパン、ベンジルブロミド、クロロメタン、クロロエタン、2-クロロプロパン、ベンジルクロライド等のアルキルハライド；ジエチル硫酸、ジメチル硫酸等のアルキル硫酸などをあげることができる。上記の無機酸、有機酸、求電子試薬はそれぞれ単独で使用されたり、2種以上併用されたりする。

【0054】

カチオン性高分子化合物(B)の具体例としては、たとえば、ポリエチレンイミン、ポリアミン、エチレンイミンのグラフトにより変成された変性ポリアミドアミン、プロトン化ポリアミドアミン、ポリアミドアミンとエピクロルヒドリンの縮合物、アミン類とエピクロルヒドリンの縮合物、ポリ(ビニルベンジルジアルキルアンモニウム)、ポリ(ジアリルアルキルアンモニウム)、ポリ(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジアルキルアミン)、ポリエーテルアミン、ポリビニルアミン、変性ポリビニルアミン、ポリ(N-ビニルホルムアミド)の部分加水分解物、ポリ(N-ビニルアルキルアミド)の部分加水分解物、(N-ビニルホルムアミド)-(N-ビニルアルキルアミド)共重合体の部分加水分解物、ポリアルキルアミン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾリン、ポリビニルテトラヒドロピリジン、ポリジアルキルアミノアルキルビニルエーテル、ポリジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、ポリアリルアミン、ポリアミジン、澱粉やセルロースのカチオン化物および、これらの塩もしくは求電子試薬との反応物などのカチオン性高分子電解質である。ここでいうポリアミジンとは、分子内にアミジン環を有する高分子のことであり、N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルを共重合後、酸処理することにより得られたものがより好ましい。ポリアミジンの具体例としては、特許第2624089号に記載されている、アミジン構造を有するカチオン性高分子などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0055】

本発明のカチオン性高分子化合物(B)は、好ましくは重量平均分子量が2000以上であり、より好ましくは数平均分子量が2000以上であり、さらに好

ましくは重量平均分子量が5000以上、その上さらに好ましくは数平均分子量が5000以上であり、最も好ましくは重量平均分子量が10000以上である。重量平均分子量が2000未満であると期待する効果が得られなくなるおそれがある。なお、平均分子量の測定は、数平均分子量は粘度法によって測定し、重量平均分子量は平衡沈降法によって測定される。

【0056】

架橋されてなるカチオン高分子化合物(B)を得る方法としては、対応するカチオン性基を含有する単量体を重合する際に他の共重合性架橋剤と共重合して架橋重合体としたり、カチオン性高分子をその官能基(たとえばアミノ基)と反応しうる基を2個以上有する架橋剤で架橋するなど、従来公知の方法でカチオン性高分子に架橋構造を導入することができる。架橋剤としては、その官能基がアミノ基である場合には、たとえば、エポキシ基、ケトン基、アルデヒド基、アミド基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、カルボキシ基、酸無水物基、酸ハライド基、アミド結合部分、エステル結合部分、活性二重結合などを1分子あたり2個以上有する、従来一般に用いられている化合物を使用できる。このような架橋剤としては、たとえば、ビスエポキシ化合物、エピクロロヒドリン、ハロヒドリン類、ジブロモエチレンなどのジハロゲン化物、ホルマリン、グリオキサールのようなジアルデヒド化合物、(ポリ)エチレングリコール類のジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコール類のジグリシジルエーテル、ネオペンチルアルコールなどのジアルコールのジグリシジルエーテル類、グリセロールのポリジグリシジルエーテル類、メチレンビスアクリルアミド、ジアクリレート化合物などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0057】

また、本発明のカチオン性高分子化合物(B)はカチオン密度が2 mmol/g以上であることが好ましく、4 mmol/g以上であることがさらに好ましく、6 mmol/g以上であることが最も好ましい。カチオン密度が2 mmol/g未満であると、吸水性樹脂粒子とカチオン性高分子化合物(B)を混合して得られた吸水剤における、膨潤後の吸水剤集合体の保型性が十分でなくなるおそれがある。

— 本発明の吸水剤の製法 —

以上のようにして得られた吸水性樹脂粒子（Ａ）とカチオン性高分子化合物（Ｂ）とを混合することで本発明の吸水剤を得ることができる。以下、本発明の吸水剤を得るための製法について説明する。

【 0 0 5 8 】

本発明の吸水剤の製法は、吸水性樹脂粒子（Ａ）をカチオン性高分子化合物（Ｂ）と混合することにより行うことが可能である。この混合に際しては、必ずしも加熱を必要とせず、吸水性樹脂粒子（Ａ）をカチオン性高分子化合物（Ｂ）を含む溶液（水溶液など）、または、カチオン性高分子化合物（Ｂ）を含むゲル状の液や固体、または、カチオン性高分子化合物（Ｂ）の粉末と混合する。

【 0 0 5 9 】

これにより、目的とする吸水剤が得られる。カチオン性高分子化合物（Ｂ）を含む溶液、または、カチオン性高分子化合物（Ｂ）を含むゲル状の液や固体を用いた場合には、混合により吸水性樹脂粒子（Ａ）の表面にイオン結合層が形成される。カチオン性高分子化合物（Ｂ）の粉末を用いた場合には、混合時または混合後に水を加えることにより吸水性樹脂粒子（Ａ）の表面にイオン結合層が形成される。水溶液、親水性有機溶媒溶液、または、ゲル状の液や固体など、水や水溶性有機溶媒を用いて混合した場合には、混合後、必要に応じて加熱などにより乾燥させてもよい。乾燥は通常 3 0 ℃ ～ 1 7 0 ℃ の範囲で行われることが好ましく、5 0 ℃ ～ 1 5 0 ℃ の範囲がより好ましい。

【 0 0 6 0 】

本発明において吸水性樹脂粒子（Ａ）とカチオン性高分子化合物（Ｂ）との混合には、種々の形態を取ることが可能であるが、吸水性樹脂粒子（Ａ）に対して、カチオン性高分子化合物を含む溶液（水溶液など）、または、カチオン性高分子化合物（Ｂ）を含むゲル状の液の、液滴を混合したり、吸水性樹脂粒子（Ａ）に対して各液を噴霧して混合したりすることで行われる。この混合には、たとえば、高速攪拌混合機、気流混合機、転動式混合機、混練機等の装置を利用できる。混合に際し、セルロース粉末等の有機粉末や微粒子シリカ等の無機粉末を共存させておくことも可能である。更に、得られた吸水剤は必要により乾燥しても良

い。

【0061】

この様にして得られた吸水剤には、必要に応じて、セルロース粉末等の有機粉末や、微粒子シリカ等の無機粉末や、酸化防止剤および／またはホウ素化合物などを添加することができる。

【0062】

また、本発明の吸水剤を、塩酸などの強酸性水溶液中で攪拌することによって、混合された、カチオン性高分子化合物（B）を分離することができる。こうして分離されたカチオン性高分子化合物（B）は、核磁気共鳴分光法や赤外分光法やゲルパーミエーションクロマトグラフィー等の公知の分析方法で同定することが出来る。

－本発明の吸水剤の吸水特性－

上記して得られた本発明の吸水剤は、従来にない優れた吸水特性を示す新規な吸水剤である。すなわち、本発明の吸水剤は加圧時ゲル変形が12.5 cm以下であることが好ましく、11.0 cm以下であることがより好ましく、9.0 cm以下であることがさらに好ましい。12.5 cm以下であると、膨潤後の吸水剤集合体の保型性がより優れており、また、その効果が吸水後、より長時間持続する。また、紙おむつなどの吸水体の一部として使用された場合（吸水体の幅は一般的に11 cm～13 cmであることが多い）、加圧時ゲル変形が12.5 cm以下であると、吸水体中の膨潤した吸水剤が体重などの加圧によって、押しつぶされたり、偏ったりしないため、吸水体の性能が著しく向上する。より優れた吸水体を得るために、吸水剤の自由膨潤倍率は23 g/g以上であることが好ましく、25 g/g以上であることがより好ましく、28 g/g以上であることがさらに好ましく、31 g/g以上であることがその上さらに好ましく、35 g/g以上であることが最も好ましい。これは、吸水体の吸水量を確保するためである。また、吸水体に体重による圧がかかった時、吸水体に吸収された尿がおむつの表面に戻り出てくるといった現象をより著しく減少させるため、吸水剤の4.9 kPaでの加圧下吸収倍率は20 g/g以上であることが好ましく、21.5 g/g以上であることがより好ましく、23 g/g以上であることがさらに好ま

しく、 24.5 g/g 以上であることがその上さらに好ましく、 26 g/g 以上であることが最も好ましい。また、本発明の吸水剤の形状はシート状やゲル状、繊維状、など広く用いることができるが、好ましくは、粒子状であり、前記吸水樹脂と同様の平均粒子径や粒度、水可溶分、含水率を示すものである。上記、自由膨張倍率、加圧時ゲル変形の値は、後述の方法で測定した値をいう。

【 0 0 6 3 】

本発明の吸水剤は、上記のように、好ましくは、自由膨潤倍率が 23 g/g 以上であり、かつ 4.9 kPa での加圧下吸収倍率が 20 g/g 以上であり、かつ加圧時ゲル変形が 12.5 cm 以下である吸水剤であり、例えば、上記の吸水剤の製法を用いて製造することが可能である。また、形状はシート状や、フィルム状や、繊維状のものなど特に限定されないが、好ましくは前記の、粒径の範囲の、粒子状のものである。

【 0 0 6 4 】

本発明の吸水剤は、吸水体に使用した際に優れた吸水特性を有する。つまり、吸水体に体重による圧がかかった時、吸水体に吸収された尿がおむつの表面に戻り出てくるといった現象が著しく改善されている。また、本発明の吸水剤を単独で吸水体として使用した場合や、セルロース繊維等の素材と複合して使用した場合に、移動や脱落が起こりにくくなっており、その効果が吸水後も長時間持続する。また、膨潤後の吸水剤集合体の保型性にも優れており、この効果が長時間持続する。この膨潤後の吸水剤集合体の保型性が優れていることにより、吸水剤を吸水体の一部として使用した場合、実使用時に、吸水体中での膨潤後の吸水剤の移動が起こりにくくなり、吸水体としての性能を十分に発揮することが出来る。

－本発明の吸水体の製法および吸水特性－

上記方法により得られた吸水剤は、適当な素材と組み合わせることにより、たとえば、衛生材料の吸収層として好適な吸水体とすることができる。以下、本発明の吸水体について説明する。

【 0 0 6 5 】

本発明の吸水体とは血液や体液、尿などを吸収する、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド等の衛生材料に用いられる、吸水性樹脂または吸

水剤、とその他の素材からなる組成物のことであり、用いられる素材の例としては、たとえば、セルロース繊維が挙げられる。セルロース繊維の具体例としては、木材からのメカニカルパルプ、ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、溶解パルプ等の木材パルプ繊維、レーヨン、アセテート等の人工セルロース繊維等を例示できる。好ましいセルロース繊維は木材パルプ繊維である。これらセルロース繊維はナイロン、ポリエステル等の合成繊維を一部含有していてもよい。本発明の吸水剤を吸水体の一部として使用する際には、吸水体中に含まれる本発明の吸水剤の重量が、好ましくは30重量%以上であり、より好ましくは50重量%以上であり、さらに好ましくは70重量%以上である。吸水体中に含まれる本発明の吸水剤の重量が、30重量%未満になると、十分な効果が得られなくなるおそれがある。

【0066】

上記方法により得られた吸水剤とセルロース繊維から吸水体を得るには、たとえば、セルロース繊維からなる紙やマットに吸水剤を散布し、必要によりこれらで挟持する方法、セルロース繊維と吸水剤を均一にブレンドする方法、など吸水体を得るための公知の手段を適宜選択できる。好ましくは、吸水剤とセルロース繊維を乾式混含した後、圧縮する方法である。この方法により、セルロース繊維からの吸水剤の脱落を著しく抑えることが可能である。圧縮は加熱下に行うことが好ましく、その温度範囲は、たとえば50～200℃である。

【0067】

この発明の製法により得られた吸水剤は、水を吸収して膨潤した後もセルロース繊維等の複合する相手の素材からの脱落が少なく、しかも、膨潤した吸水剤集合体の保型性が優れており、吸水特性に優れているため種々の用途の吸水保水剤として使用できる。この吸水保水剤としては下記のことを挙げるができる。

(1) 吸収物品用吸水保水剤

紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド等。

(2) 農園芸用保水剤

水海苔代替、土壌改質改良剤、保水剤、農薬効力持続剤等。

(3) 建築用保水剤

内装壁剤用結露防止材、セメント添加剤等

(4) その他

リリースコントロール剤、保冷剤、使い捨てカイロ、汚泥凝固剤、食品用鮮度保持剤等。

【0068】

また、本発明では、さらに消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、本発明の吸水剤に種々の機能を付与させることもできる。

【0069】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。以下では、単なる「%」は「重量%」を、「部」は「重量部」をそれぞれ意味する。尚、吸水性樹脂粒子、カチオン性高分子化合物、吸水剤（吸水性樹脂粒子とカチオン性高分子化合物とを混合して得られたもの）、の諸性能は、以下の方法で測定した。

(a) 自由膨潤倍率

吸水剤 0.2 g を不織布製の袋 (60 mm × 60 mm) に均一に入れ、0.9 重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。60 分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて edana ABSORBENCY II 441.1-99 に記載の遠心力で 3 分間水切りを行った後、袋の重量 W_1 (g) を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用いないで行い、そのときの重量 W_0 (g) を測定した。そして、 W_1 より W_0 を差し引いた値を吸水剤の重量 (g) で除して、その値から、最初の吸水剤の重量分の 1 を引いて、自由膨潤倍率 (g/g) を算出した。

(b) 4.9 kPa での加圧下吸収倍率

ステンレス 400 メッシュの金網（目の大きさ $38 \mu\text{m}$ ）を底に融着させた、内径 60 mm のプラスチックの支時円筒の底の網上に、吸水剤または吸水性樹脂粒子 0.9 g を均一に散布し、その上に吸水剤・吸水性樹脂粒子に対して、 50 g/cm^2 (4.9 kPa) の荷重を均一に加えることができるように調整され

た、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量を測定した(W_a)。150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルターを置き、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加える。その上に直径90mmの濾紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。上記測定装置一式を前記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させる。1時間後測定装置一式を持ち上げ、その重量を再測定する(W_b)。 W_b より W_a を差し引いた値を吸水剤・吸水性樹脂粒子の重量(0.9g)で除して4.9kPaでの加圧下の吸収倍率(g/g)を求めた。

(c) 水可溶度

0.01gのカチオン性高分子化合物を1000mlのビーカーに量りとり、そこに500mlの0.1mol/l塩酸を加える。1時間攪拌後、濾紙によってろ過し、ろ過液を50mlビーカーに20mlとる。そのビーカーに指示薬として、トルイジンブルー指示薬溶液(和光純薬工業株式会社製)を数滴加える。1/400(mol/l)のポリビニル硫酸カリウム標準溶液(和光純薬工業株式会社製)を徐々に加えていき、溶液の色が青から紫に変わった所を終点とする。カチオン性高分子化合物の理論アミン価を N_c (eq/g)、溶出したカチオン性高分子化合物の重量を W_c (g)、滴定の終点までのポリビニル硫酸カリウム標準溶液の滴下量を V (ml)とすると、 W_c は以下の式で表される。

【0070】

$$W_c(g) = (1/N_c) \times (1/400) \times V \times 500 / (20 \times 1000)$$

水可溶度(重量%)は以下の式で表される。

【0071】

$$\text{水可溶度(重量\%)} = W_c / 0.01 \times 100$$

(d) 加圧時ゲル変形

図2に示すような、直径6.0cm、ふちの高さ1.3cmの円皿形(シャーレ状)の容器1に、吸水剤1.5gを均一に散布する。その容器に0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)30gを上から注ぎ込み吸水剤を膨潤させ

る。生理食塩水を注ぎ込んでから、30秒以内に、直径7.3cm、重さ10.5gの円形の蓋3を、吸水剤および生理食塩水の入った円皿形の容器を完全に覆うように載せ、その上にさらに459gの重り4を載せる。

【0072】

この状態で室温下、30分間静置した後、容器を逆さにして、膨潤した吸水剤の集合体2（約31.5gの膨潤ゲル）を容器内での形状を実質保ったまま、容器より取り出す。次いで、図3に示すように、この膨潤した吸水剤の集合体2（通常、直径約6～8cm前後／高さ1～1.5cm前後の円柱状の膨潤ゲル）を容器内での形状を実質保ったまま、縦17cm×横12cm×厚み0.004cmのチャック付きポリ袋5（ユニパックF-4、株式会社生産日本社製）の中央に位置するように入れ、チャックを約9割程度閉めて、平面上で室温下16時間静置する。

【0073】

静置後、図4に示すように、膨潤した吸水剤の集合体の入ったポリ袋5の上から、底面の面積が70.8cm²、重さ3485gの円柱形の重り6を、膨潤吸水剤の集合体2の中心と、円柱形の重り6の中心が、上部から見た時にちょうど重なるように載せ、1分間加圧する。1分後、重りを取り除き、加圧で変形したゲルをさらに30秒間静置する。30秒静置後、図5に示すように、変形した膨潤吸水剤の集合体7の、任意の端から任意の端までの直線距離8が最も長くなるような、2点間の直線距離を測定し、その長さを加圧時ゲル変形とする。

(e) 加圧下のゲル層の通液速度

コック付きガラスカラムK（「バイオカラムCF-30K」（株）井内盛栄堂カタログコード22-635-07、下部フィルター#G2、内径1インチ、長さ400mm）に、吸水性樹脂粒子0.5gを充填し、過剰の生理食塩水を用い、吸水性樹脂粒子を平衡膨潤させた（約30分から1時間）。次いで、図1に示したように、膨潤した吸水性樹脂粒子Aが充分沈降したのち、上部に重りBを載置可能な円形板Cおよび下部にガラスフィルター付加圧板Iを設けた加圧棒D（該加圧板Iは、厚さ10mmで直径約1インチの大きさを有し、最下部にガラスフィルター（#G0）を備え、その上部の円盤は直径1mmの孔が約2mm間隔

で84個開孔した構造を有する。該ガラスフィルター付加圧板IはガラスカラムK内部を自由に上下可能で、生理食塩水が加圧板I上部よりガラスフィルターHを経て通過可能な構造となっている。)を膨潤した吸水性樹脂粒子Aの上部に空気を抜きながら載置し、さらに重りBを図1のように載置して、膨潤した吸水性樹脂粒子Aに 24.5 g/cm^2 (2.4 kPa)の荷重を均一にかけた。図1のように液面を液高200mmのところに合わせてコックを開き、生理食塩水Jが図1に示す2本の標準線L(液高150mmの液面)とM(液高100mmの液面)との間(実測により液量25ml)を通過する時間を測定し、3回の平均値をとって加圧下のゲル層の通液速度(秒)とした。なお、本装置を使用して、吸水性樹脂粒子のない状態で測定した値は10秒であった。

(f) 平均粒子径および粒度

JIS標準篩($850 \mu\text{m}$ 、 $600 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}$ 、 $150 \mu\text{m}$ 、 $106 \mu\text{m}$ 、 $45 \mu\text{m}$)で分級することで粒度分布を求めて、対数確率紙にプロットすることで、重量平均粒子径D50を求めた。

(g) 可溶分量

吸水性樹脂、または、吸水性樹脂粒子0.5gを1000mlのイオン交換水中に分散させ、16時間攪拌した後、膨潤ゲルを濾紙で濾過した。そして、得られた濾液中の水溶性高分子、すなわち、吸水性樹脂粉末から溶出した可溶分量(重量%、対吸水性樹脂粒子)をコロイド滴定により測定した。

(h) 含水率

吸水性樹脂、または、吸水性樹脂粒子1.0gをアルミカップに載せ、180℃の無風オーブンで3時間乾燥し、その乾燥減量に基き含水率を求めた。

(i) カチオン密度

0.01gのカチオン性高分子化合物を1000mlのビーカーに量りとり、そこに500mlの0.1mol/l塩酸を加える。10分間攪拌後、この溶液を、50mlビーカーに20mlとる。そのビーカーに指示薬として、トルイジンブルー指示薬溶液(和光純薬工業株式会社製)を数滴加える。1/400(mol/l)のポリビニル硫酸カリウム標準溶液(和光純薬工業株式会社製)を徐々に加えていき、溶液の色が青から紫に変わった所を終点とする。滴定の終点ま

でのポリビニル硫酸カリウム標準溶液の滴下量を V (ml) とすると、カチオン密度は以下の式で表される。

【0074】

カチオン密度 (mmol/g)

$$= (V \times (1/400)) / (0.01 \times (20/500))$$

(参考例1)

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、71.3モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g (単量体濃度38重量%) にポリエチレングリコールジアクリレート (平均分子量487) 0.08モル%を溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で、30分間脱気した。続いて、反応液に過硫酸アンモニウム2.9gおよびL-アスコルビン酸0.08gを攪拌しながら添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、生成したゲルを粉碎しながら、20～90℃で重合を行い、重合が開始して30分後に含水ゲル状架橋重合体(1)を取り出した。

【0075】

得られた含水ゲル状架橋重合体(1)は、その径が約5mm以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体(1)を50メッシュ (目開き300μm) の金網上に広げ、180℃で50分間熱風乾燥した。次いで、ロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き850μmおよび150μmのJIS振動ふるい網で分級することで、平均粒径450μm、149μm以下の粒子径を有する樹脂の割合が3%、自由膨潤倍率が32g/g、吸水性樹脂中の未架橋の水可溶成分が8重量%、含水率が5重量%の不定形破砕粒子状の吸水性樹脂(1)を得た。

【0076】

吸水性樹脂(1)500重量部に対し、1,4-ブタンジオール5重量部、イソプロピルアルコール2.5重量部、水15重量部からなる表面架橋剤を含む溶液を攪拌しながら添加し、得られた混合物を5Lモルタルミキサーに投入しオイル温度212℃のオイルバスで加熱しながら30分間攪拌熱処理する事で、自由

膨潤倍率 25.6 g/g、4.9 kPa での加圧下吸収倍率が 22.4 g/g、加圧下のゲル層の通液速度が 70 秒を有する吸水性樹脂粒子 (A-1) を得た。

(参考例 2)

シグマ型羽根を 2 本有する内容積 10 リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、71.3 モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5500 g (単量体濃度 38 重量%) にポリエチレングリコールジアクリレート (平均分子量 487) 0.05 モル% を溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で、30 分間脱気した。続いて、反応液に過硫酸アンモニウム 2.9 g および L-アスコルビン酸 0.08 g を攪拌しながら添加したところ、およそ 1 分後に重合が開始した。そして、生成したゲルを粉碎しながら、20~90℃ で重合を行い、重合が開始して 30 分後に含水ゲル状架橋重合体 (2) を取り出した。

【0077】

得られた含水ゲル状架橋重合体 (2) は、その径が約 5 mm 以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体 (1) を 50 メッシュ (目開き 300 μm) の金網上に広げ、180℃ で 50 分間熱風乾燥した。次いで、ロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 850 μm および 150 μm の JIS 振動ふるい網で分級することで、平均粒径 470 μm、149 μm 以下の粒子径を有する樹脂の割合が 3%、自由膨潤倍率が 36 g/g、吸水性樹脂中の未架橋の水可溶成分が 10 重量%、含水率が 6 重量% の不定形破碎粒子状の吸水性樹脂 (2) を得た。

【0078】

吸水性樹脂 (2) 500 重量部に対し、1,4-ブタンジオール 5 重量部、イソプロピルアルコール 2.5 重量部、水 15 重量部からなる表面架橋剤を含む溶液を攪拌しながら添加し、得られた混合物を 5 L モルタルミキサーに投入しオイル温度 212℃ のオイルバスで加熱しながら 30 分間攪拌熱処理する事で、自由膨潤倍率 29.2 g/g、4.9 kPa での加圧下吸収倍率が 25.1 g/g、加圧下のゲル層の通液速度が 220 秒を有する吸水性樹脂粒子 (A-2) を得た。

(参考例3)

ポリアリルアミン(PAA-10C、重量平均分子量約1万、日東紡績株式会社製)の10%水溶液100部に対し、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX810、ナガセ化成工業株式会社製)を、0.25部を攪拌しながら加えて、混合後も1分間攪拌した。これを60℃で1時間静置し、カチオン性高分子化合物(B-1)の水溶液を得た。カチオン性高分子化合物(B-1)の水可溶度は97%、カチオン密度は17mmol/gであった。

(参考例4)

ポリエチレンイミン(数平均分子量約7万、株式会社日本触媒製、カチオン密度23mmol/g)の10%水溶液100部に対し、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX810、ナガセ化成工業株式会社製)を、0.5部を攪拌しながら加えて、混合後も1分間攪拌した。これを60℃で1時間静置し、カチオン性高分子化合物(B-2)の水溶液を得た。カチオン性高分子化合物(B-2)の水可溶度は38%、カチオン密度22mmol/gであった。

(参考例5)

1000mlのビーカー中にN-ビニルホルムアミド350g、純水1390gを投入し、この反応液を窒素ガス雰囲気下で、30分間脱気した。続いて、反応液にV-50(和光純薬工業株式会社)1.48gを攪拌しながら添加し、65℃に加温したところ、およそ1分後に重合が開始した。16時間後に、得られた重合体をエタノール中で沈降させたのち、乾燥させ、ポリ(N-ビニルホルムアミド)を得た。

【0079】

こうして得られたポリ(N-ビニルホルムアミド)を5重量%の水溶液とし、ポリマー重量に対して、0.5当量の水酸化ナトリウムを加え、75℃で、2時間反応させ、ポリ(N-ビニルホルムアミド)の部分加水分解物であるカチオン性高分子化合物(B-3)の水溶液を得た。カチオン性高分子化合物(B-3)の水可溶度は99%、カチオン密度6mmol/gであった。

【 0 0 8 0 】

また、得られたポリ（N-ビニルホルムアミド）を5重量%の水溶液とし、ポリマー重量に対して、1.5当量の水酸化ナトリウムを加え、75℃で、4時間反応させ、ポリ（N-ビニルホルムアミド）の加水分解物として、ポリビニルアミンの水溶液を得た。

（参考例6）

参考例5で得られたポリビニルアミンの10%水溶液100部に対し、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名：デナコールEX810、ナガセ化成工業株式会社製）を、0.05部を攪拌しながら加えて、混合後も1分間攪拌した。これを60℃で1時間静置し、カチオン性高分子化合物（B-4）の水溶液を得た。カチオン性高分子化合物（B-4）の水可溶度は97%、カチオン密度は12mmol/gであった。

（比較参考例1）

特開平5-31362号に記載されている、吸水性樹脂の合成例と実施例1を参考にして、以下に示す手順でその追試を行った。

【 0 0 8 1 】

アクリル酸ナトリウム74.95モル%、アクリル酸25モル%およびトリメチロールプロパントリアクリレート0.05モル%からなるアクリル酸塩系単量体の37%水溶液4000部を過硫酸アンモニウム2.0部およびL-アスコルビン酸0.08部を用いて窒素雰囲気中30～80℃で重合を行い、ゲル状含水架橋重合体を得た。得られた含水ゲル状架橋重合体を150℃の熱風乾燥機で乾燥後、ハンマーミルで粉碎し、20メッシュ（目開き850μm、タイラーの標準ふるい）。金網でふるいわけして20メッシュ通過物を得た。これを吸水性樹脂（3）と言う。吸水性樹脂（3）100部に対し、グリセリン0.5部、水2部およびエチルアルコール2部を添加混合した後、210℃で10分間加熱処理して表面近傍が2次架橋された吸水性樹脂粒子（C-1）を得た。吸水性樹脂粒子（C-1）の自由膨潤倍率は34.1g/g、4.9kPaでの加圧下吸収倍率は8.2g/g、加圧下のゲル層の通液速度は2000秒であった。

（比較参考例2）

特開 2 0 0 0 - 9 5 9 5 5 号に記載されている、参考例 4 を参考にして、以下に示す手順でその追試を行った。

【 0 0 8 2 】

滴下ロート、攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた 2 0 L のステンレス釜に、無機粒子（商品名：アエロジル R 9 7 2、日本アエロジル社製）1 0 0 g を含むシクロヘキサン溶液 1 0 L を仕込み、室温下に攪拌を行った。次に予め 0℃ に冷却した 3 0 % のポリエチレンイミン（商品名：エポミン P - 1 0 0 0、株式会社日本触媒製、カチオン密度 2 3 m m o l / g ）5 6 3 6 g および純水 4 0 0 0 g からなるポリエチレンイミン水溶液に、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名：デナコール E X 8 1 0、ナガセ化成工業株式会社製）の 5 0 % 水溶液 3 6 3 g を攪拌しながら加えて、架橋剤および親水性高分子化合物を含む水溶液を調整し、ついでこの溶液を室温下にシクロヘキサン溶液に攪拌しながら加えた。攪拌下、徐々に系の温度を 6 5℃ にまで昇温し、6 5℃ で 3 時間反応を行った。その後系温度を室温にまで冷却し、生成した含水球状ゲルを吸引ろ過し、得られた含水球状ゲルを 6 0℃ で 4 8 時間減圧乾燥して、含水率 1 5 % のサラサラのカチオン性基を有する水膨潤性樹脂粒子を得た。これを、カチオン性高分子化合物（D - 1）とした。カチオン性高分子化合物（D - 1）の水可溶度は 5 % であった。

（実施例 1）

参考例 1 で得られた吸水性樹脂粒子（A - 1）1 0 0 部に対して、参考例 3 で得られたカチオン性高分子化合物（B - 1）の 1 0 % 水溶液を 1 0 部添加混合し、9 0℃ で 2 0 分間加熱乾燥した後、目開き 8 5 0 μ m の篩で分級して、8 5 0 μ m 以下の粒子を得た。これを吸水剤（1）という。得られた吸水剤（1）の自由膨潤倍率、4 . 9 k P a での加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表 1 に示す。

（実施例 2）

参考例 1 で得られた吸水性樹脂粒子（A - 1）1 0 0 部に対して、参考例 4 で得られたカチオン性高分子化合物（B - 2）の 1 0 % 水溶液を 1 5 部添加混合し、9 0℃ で 2 0 分間加熱乾燥した後、目開き 8 5 0 μ m の篩で分級して、8 5 0 μ m 以下の粒子を得た。これを吸水剤（2）という。得られた吸水剤（2）の自

由膨潤倍率、4.9 kPaでの加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表1に示す。

(実施例3)

参考例2で得られた吸水性樹脂粒子(A-2)100部に対して、参考例3で得られたカチオン性高分子化合物(B-1)の10%水溶液を5部添加混合し、120℃で20分間加熱乾燥した後、目開き850 μ mの篩で分級して、850 μ m以下の粒子を得た。これを吸水剤(3)という。得られた吸水剤(3)の自由膨潤倍率、4.9 kPaでの加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表1に示す。

(実施例4)

参考例1で得られた吸水性樹脂粒子(A-1)100部に対して、ポリアリルアミン塩酸塩(PAA-HCl-3L、重量平均分子量約1万、日東紡績株式会社製、カチオン密度11mmol/g)の50%水溶液を3部添加し、90℃で20分間加熱乾燥した後、目開き850 μ mの篩で分級して、850 μ m以下の粒子を得た。これを吸水剤(4)という。得られた吸水剤(4)の自由膨潤倍率、4.9 kPaでの加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表1に示す。

(実施例5)

参考例2で得られた吸水性樹脂粒子(A-2)100部に対して、ポリエチレンイミン(数平均分子量約7万、株式会社日本触媒製、カチオン密度23mmol/g)の30%水溶液を20部添加し、120℃で30分間加熱乾燥した後、目開き850 μ mの篩で分級して、850 μ m以下の粒子を得た。このものに、さらに、アエロジル200(日本アエロジル社製、超微粒子の酸化ケイ素)を1部添加混合した。これを吸水剤(5)という。得られた吸水剤(5)の自由膨潤倍率、4.9 kPaでの加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表1に示す。

(実施例6)

参考例1で得られた吸水性樹脂粒子(A-1)100部に対して、ポリアミジン(ハイモ株式会社製、ハイモロックZP-700、カチオン密度6mmol/g)の5%水溶液を15部添加し、90℃で20分間加熱乾燥した後、目開き850 μ mの篩で分級して、850 μ m以下の粒子を得た。これを吸水剤(6)という。得られた吸水剤(6)の自由膨潤倍率、4.9 kPaでの加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表1に示す。

(実施例 7)

参考例 1 で得られた吸水性樹脂粒子 (A-1) 100 部に対して、参考例 5 で得られたカチオン性高分子化合物 (B-3) の 10% 水溶液を 10 部添加混合し、90℃で 20 分間加熱乾燥した後、目開き 850 μm の篩で分級して、850 μm 以下の粒子を得た。これを吸水剤 (7) という。得られた吸水剤 (7) の自由膨潤倍率、4.9 kPa での加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表 1 に示す。

(実施例 8)

参考例 1 で得られた吸水性樹脂粒子 (A-1) 100 部に対して、参考例 5 で得られたカチオン性高分子化合物 (B-4) の 10% 水溶液を 10 部添加混合し、90℃で 20 分間加熱乾燥した後、目開き 850 μm の篩で分級して、850 μm 以下の粒子を得た。これを吸水剤 (8) という。得られた吸水剤 (8) の自由膨潤倍率、4.9 kPa での加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表 1 に示す。

(比較例 1)

参考例 1 で得られた吸水性樹脂粒子 (A-1) を比較吸水剤 (1) とした。比較吸水剤 (1) の自由膨潤倍率、4.9 kPa での加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表 1 に示す。

(比較例 2)

比較参考例 1 で得られた吸水性樹脂粒子 (C-1) 100 部に対して、ポリエチレンイミン (数平均分子量約 7 万、株式会社日本触媒製) の 30% 水溶液を 5 部添加して、比較吸水剤 (2) を得た。得られた比較吸水剤 (2) の自由膨潤倍率、4.9 kPa での加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表 1 に示す。

(比較例 3)

参考例 1 で得られた吸水性樹脂粒子 (A-1) 100 部に対して、比較参考例 2 で得られたカチオン性高分子化合物 (D-1) を 5 部添加して、比較吸水剤 (3) を得た。得られた比較吸水剤 (3) の自由膨潤倍率、4.9 kPa での加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表 1 に示す。

(比較例 4)

比較参考例 1 で得られた吸水性樹脂粒子 (C-1) 100 部に対して、エチレンジアミンの 30% 水溶液を 10 部添加し、90℃で 20 分間加熱乾燥した後、

目開き $850\ \mu\text{m}$ のふるいでふるいわけして、 $850\ \mu\text{m}$ 以下の粒子を得た。これを比較吸収剤（４）とする。得られた比較吸収剤（４）の自由膨潤倍率、 $4.9\ \text{kPa}$ での加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表 1 に示す。

（比較例 5）

比較参考例 1 で得られた吸水性樹脂粒子（C-1）100 部に対して、ポリエチレンイミン（数平均分子量約 7 万、株式会社日本触媒製）の 30% 水溶液を 20 部添加し、 120°C で 10 分間加熱乾燥した後、目開き $850\ \mu\text{m}$ のふるいでふるいわけして、 $850\ \mu\text{m}$ 以下の粒子を得た。このものに、さらに、アエロジル 200（日本アエロジル社製、超微粒子の酸化ケイ素）を 1 部添加混合した。これを比較吸収剤（５）という。得られた比較吸収剤（５）の自由膨潤倍率、 $4.9\ \text{kPa}$ での加圧下吸収倍率、加圧時ゲル変形を表 1 に示す。

【0083】

表 1 にみるように、実施例で得られた吸収剤は、自由膨潤倍率が高く、かつ、加圧下吸収倍率が高く、しかも、加圧時ゲル変形に優れていた。比較例で得られた比較例 1 は吸水性樹脂粒子（A）をカチオン性高分子化合物（B）と混合せずに吸収剤としたため、加圧時ゲル変形において劣っていた。比較吸収剤のうち、比較例 2 および 5 は、用いた吸水性樹脂粒子の加圧下吸収倍率が低いため、吸収剤として十分な加圧下吸収倍率をそなえていない。比較例 3 および 4 は自由膨潤倍率が高く、かつ、加圧下吸収倍率も高いものの、用いているカチオン性高分子が好ましくないため、加圧時ゲル変形において劣っていた。図 6 には、吸収剤 1 と、比較吸収剤 2 の、加圧時ゲル変形を測定する際の、加圧前と加圧後の写真を示した。吸収剤 1 では、膨潤後の吸収剤集合体の保型性が優れているため、ほとんど変形は起こらないが、比較吸収剤 2 では形が崩れてしまっている。

以上、本発明の実施例でも明らかであるが、本発明の吸収剤およびその製法は、自由膨潤倍率や加圧下吸収倍率も優れた吸収剤であって、さらに膨潤後の吸収剤集合体の保型性が優れその効果が吸水後、より長時間持続する新規な吸収剤を与える。

【0084】

【表1】

	番号	吸水性樹脂粒子(A)		カチオン性 高分子化合物(B)	番号	吸水剤		
		加圧下吸収 率(g/g)	加圧下のゲル層 通液速度(秒)			自由膨潤倍 率(g/g)	加圧下吸収 倍率(g/g)	加圧時ゲル 変形(cm)
実施例1	A-1	22.4	70	B-1	吸水剤(1)	25.1	20.1	7.8
実施例2	A-1	22.4	70	B-2	吸水剤(2)	24.0	20.0	8.7
実施例3	A-2	25.1	220	B-1	吸水剤(3)	28.5	24.1	8.5
実施例4	A-2	25.1	220	ポリアリルアミン塩酸塩	吸水剤(4)	25.0	22.0	12.0
実施例5	A-1	22.4	70	ポリエチレンジイミン+ア エロジル200	吸水剤(5)	26.1	20.5	8.0
実施例6	A-1	22.4	70	ポリアミジン	吸水剤(6)	25.2	21.0	7.9
実施例7	A-1	22.4	70	B-3	吸水剤(7)	25.4	22.1	9.5
実施例8	A-1	22.4	70	B-4	吸水剤(8)	25.3	21.5	8.5
比較例1	A-1	22.4	70	-	比較吸水剤(1)	25.6	22.4	17.0
比較例2	C-1	8.2	2000	ポリエチレンジイミン	比較吸水剤(2)	28.5	7.6	15.0
比較例3	A-1	22.4	70	D-1	比較吸水剤(3)	24.9	23.0	17.0
比較例4	C-1	8.2	2000	エチレンジアミン	比較吸水剤(4)	32.5	8.3	16.0
比較例5	C-1	8.2	2000	ポリエチレンジイミン+ア エロジル200	比較吸水剤(5)	32.3	6.1	14.5

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

本発明にかかる吸水剤の製法は、以上のように吸水性樹脂粒子（A）100重量部、および、カチオン性高分子に対し0.01重量%～10重量%の架橋剤により架橋された水可溶度が100重量%～10重量%のカチオン性高分子化合物（B）0.01重量部～10重量部、とを混合する構成である。

【 0 0 8 6 】

本発明にかかる吸水剤の製法は、4.9kPaでの加圧下吸収倍率が20g/g以上であり、かつ加圧下のゲル層の通液速度が1500秒以下である吸水性樹脂粒子（A）100重量部、および、水可溶度が100重量%～10重量%であるカチオン性高分子化合物（B）0.01重量部～10重量部、とを混合する構成である。

【 0 0 8 7 】

上記の方法によれば、吸水体に使用した際に、吸水体に吸収された尿がおむつの表面に戻り出てくるといった現象が著しく改善され、また、本発明の吸水剤を単独で吸水体として使用した場合や、セルロース繊維等の素材と複合して使用した場合に、移動や脱落が起こりにくくなっており、その効果が吸水後も長時間持続し、実使用時に、吸水体中での膨潤後の吸水剤の移動が起こりにくくなり、吸水体としての性能を十分に発揮する、吸水剤の製法を提供することが出来るという効果を奏する。

【 0 0 8 8 】

本発明にかかる吸水剤は、以上のように、吸水性樹脂粒子（A）、および、カチオン密度が2mmol/g以上であるポリアミジンを含んでなる構成である。

【 0 0 8 9 】

本発明にかかる吸水剤は、自由膨潤倍率が23g/g以上であり、かつ4.9kPaでの加圧下吸収倍率が20g/g以上であり、かつ加圧時ゲル変形が12.5cm以下である構成である。

【 0 0 9 0 】

上記の構成によれば、吸水体に使用した際に、吸水体に吸収された尿がおむつ

の表面に戻り出てくるといった現象が著しく改善され、また、本発明の吸水剤を単独で吸水体として使用した場合や、セルロース繊維等の素材と複合して使用した場合に、移動や脱落が起こりにくくなっており、その効果が吸水後も長時間持続し、実使用時に、吸水体中での膨潤後の吸水剤の移動が起こりにくくなり、吸水体としての性能を十分に発揮する、吸水剤を提供することが出来るという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明における吸水性樹脂粒子（A）が示す性能の一つである、加圧下のゲル層の通液速度の測定に用いる測定装置の概略の断面図である。

【図 2】

本発明における吸水剤が示す性能の一つである、加圧時のゲル変形の測定に用いる測定装置の一つであって、膨潤した吸水剤集合体を形成するための装置の、概略の断面図である。

【図 3】

本発明における吸水剤が示す性能の一つである、加圧時のゲル変形の測定に用いる測定装置の一つであって、膨潤した吸水剤集合体を収納するための装置の、概略の上部から見た図である。

【図 4】

本発明における吸水剤が示す性能の一つである、加圧時のゲル変形の測定に用いる測定装置の一つであって、膨潤した吸水剤集合体に圧をかけるための装置の、概略の断面図である。

【図 5】

本発明における吸水剤が示す性能の一つである、加圧時のゲル変形の測定時のイメージ図例の一つであって、膨潤した吸水剤集合体に圧をかけた後の変形した吸水剤集合体の一例の、概略の上部から見た図である。

【図 6】

本発明における吸水剤が示す性能の一つである、加圧時のゲル変形の測定時の、加圧前と加圧後のイメージ図例であって、膨潤した吸水剤集合体と、圧をかけ

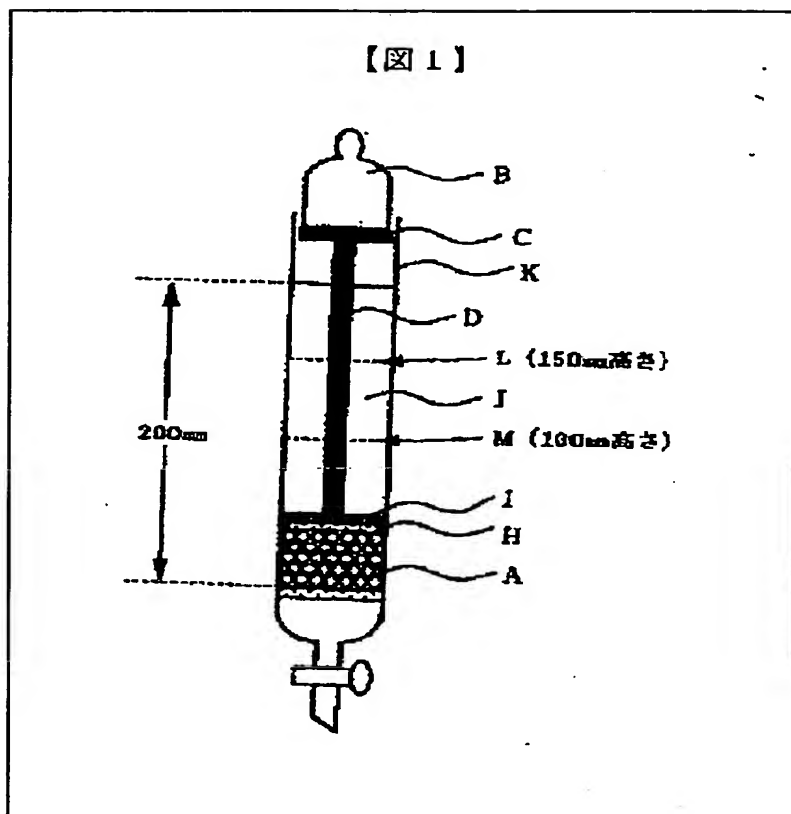
た後の変形した、膨潤した吸水剤集合体の例を示している。ここで比較されているものは吸水剤 1 と、比較吸水剤 2 であり、これらの上部から見た図である。

【符号の説明】

- A 膨潤した吸水性樹脂粒子
- B 重り
- C 円形板
- D 加圧棒
- H ガラスフィルター
- I ガラスフィルター付き加圧板
- J 生理食塩水
- K コック付きガラスカラム
- L 標準線（液高 1 5 0 m m の液面）
- M 標準線（液高 1 0 0 m m の液面）
- 1 円皿形（シャーレ状）の容器
- 2 膨潤した吸水剤の集合体
- 3 円形の蓋
- 4 重り
- 5 チャック付きポリ袋
- 6 重り
- 7 変形した膨潤吸水剤の集合体
- 8 その長さが最大となるような、任意の端から任意の端までの 2 点間の直線距離

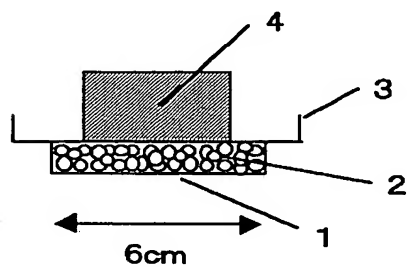
【書類名】 図面

【图 1】

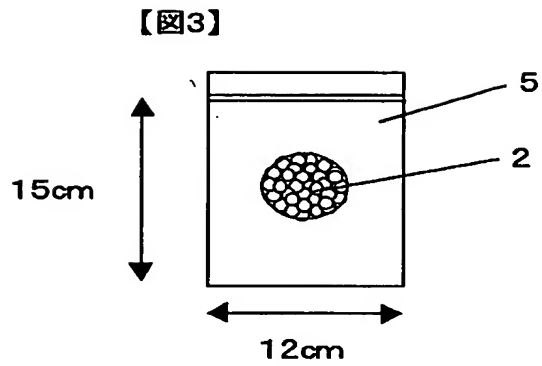


【図 2】

【図2】

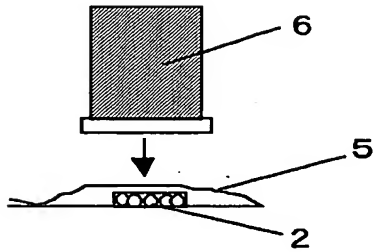


【図3】

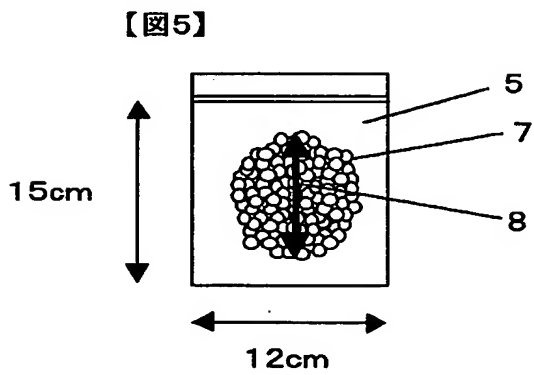


【図4】

【図4】



【図5】



【図6】

【図6】

吸水剤1

加圧前



加圧後



比較吸水剤2

加圧前



加圧後



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

加圧下吸収倍率および加圧下のゲル層の通液速度、膨潤した吸水剤集合体の保型性等に優れ、これらの効果持続性に優れた、新規な吸水剤を提供する。

【解決手段】

本発明は、特定の加圧下吸収倍率と、加圧下のゲル層の通液速度をもつ吸水性樹脂粒子（A）100重量部と、水可溶度が100重量%～10重量%であるカチオン性高分子化合物（B）0.01重量部～10重量部、とを混合する吸水剤の製法に関するものである。また、吸水性樹脂粒子（A）100重量部と、特定量の架橋剤により架橋された水可溶度が100重量%～10重量%のカチオン性高分子化合物（B）0.01重量部～10重量部、とを混合する製法に関する。また、本発明の吸水剤は、吸水性樹脂粒子（A）、および、カチオン密度が2 mmol/g以上であるポリアミジンを含んでなる吸水剤である。また、本発明の吸水剤は、自由膨潤倍率が23 g/g以上であり、かつ4.9 kPaでの加圧下吸収倍率が20 g/g以上であり、かつ加圧時ゲル変形が12.5 cm以下を有する吸水剤である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 1 7 6 9 4 5
受付番号	5 0 1 0 0 8 4 4 9 8 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 3 年 6 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000004628
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社日本触媒

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名 株式会社日本触媒